

(9)

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
AN 1989-359956 [49] WPINDEX
DNC C1989-159506

TI Antimicrobial pigment powder, for plastic mould, paint etc. - contg.
antimicrobial metal on surface of particles of filler of inorganic
pigment.

DC A60 D22 E37 G01 G02

PA (ISHH) ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

CYC 1

PI JP 01268764 A 19891026 (198949) * 10

<--

ADT JP 01268764 A JP 1988-97542 19880420

PRAI JP 1988-97542 19880420

IC C08K009-02; C09C003-06

AB JP 01268764 A UPAB: 19930923

Antimicrobial pigment powder carries antimicrobial metal on surface of
particles of fillers or inorganic pigments contg. elements of Al, Ba, Ca,
Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Pb, Si, Sb or Zn. Pref. the filler or inorganic
pigments are e.g. zinc oxide, magnetite, cadmium yellow, iron oxide,
cobalt blue, talc, silica white, etc. Pref. antimicrobial metal is e.g. 1
or mixt. of metal coppers Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Zn-P; metal-silver or zinc,
etc.; each 0.001-35 (0.01-30) % by wt. in proportion to
substrate-constituting particles.

USE/ADVANTAGE - Added to e.g. paints, plastic moulds, paper, fibres,
etc., used for electric appliances, furniture, wrapping materials, medical
goods, etc., providing improved durability of antibiotic effect, keeping
good hiding and colouring-power and dispersibility.

0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A08-E02; A08-M02; A08-R01; D09-A01A; E31-P03; E31-P05B; E35-C; E35-D;
E35-U02; G01-B02; G02-A03B

⑫ 公開特許公報(A) 平1-268764

⑤ Int. Cl. 4

C 09 C 3/06
C 08 K 9/02

識別記号

P B T
C A M
K C N

庁内整理番号

7038-4 J

⑬ 公開 平成1年(1989)10月26日

A-7731-4 J 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 抗菌性顔料粉末

⑯ 特 願 昭63-97542

⑰ 出 願 昭63(1988)4月20日

⑱ 発 明 者 市 村 賢 一 滋賀県草津市西渋川2丁目3番1号 石原産業株式会社
中央研究所内

⑲ 出 願 人 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番22号

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌性顔料粉末

2. 特許請求の範囲

Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Pb, Si, Sb または Zn の
元素の少なくとも1種を主成分とする無機顔料ま
たは体質顔料の粒子表面に、抗菌性金属を担持し
てなることを特徴とする抗菌性顔料粉末。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術的分野)

本発明は、抗菌性を有する顔料粉末に関する。

(発明の技術的背景)

顔料や体質顔料は、塗料や印刷インキなどによ
る種々の彩色や保護着色に、またプラスチック、
ゴム、繊維などへの充填、着色などをはじめとし
て色材分野で多岐にわたって多量に使用されてい
る。ことに無機顔料は、一般に有機顔料に比し、
陰ベイ力が大きく、かつ日光や熱に対して耐久性
が大きい特長を有し、色材利用分野の拡大とともに
益々需要が増大しつつある。また体質顔料は、

塗料やインキの性状の調節、塗膜特性や印刷特性
の改善、充填成形物の補強など、前記無機顔料の
利用分野の拡大とあいまって逐年その適用分野も
拡大されつつある。

ところで、近年前記無機顔料や体質顔料を使用
する色材を施用した種々の製品の使用分野におい
て、黴や細菌等の微生物、その他有害生物による
工業製品、構築物等での各種被害が増大しており、
これが防止を図るべく多くの提案がなされている。
その1つとして、銅や銀などによるいわゆる微量
金属作用としての抗菌性を利用して例えば種々の
可溶性銅塩、銅錯化合物などを、樹脂粒子粉末や
ゼオライトのような固体粒子粉末に吸着させた抗
菌性剤が試みられている。

しかしながら、前記のような抗菌性剤は抗菌性
能の持続性が十分でなく、また微細粒子のものが
得られ難かったり、あるいは前記抗菌性剤を適用
する例えば塗布被覆剤、樹脂成形物、樹脂フィル
ム、紙加工用塗布剤など種々の媒体への分散性が
十分でなかったり、さらには十分な抗菌効果を得

ようとするとは添加量を多くする必要があり、その結果それらを使用した塗布品や成形品などの色調を損ね、所望の調色が得られ難いなど、その改善が希求されている。ことに近時、抗菌処理を施した家電品や高級家具調度品のように、とりわけ美麗なカラーリングを必要とする場合にあっては、前記改善がとくに強く望まれている。

(発明の目的)

本発明は、前記問題点を解決し、優れた抗菌性を付与し得るとともに、かつ抗菌性処理施用品の調色性等を一層好ましいものとすることができ得る抗菌性付与処理物を提供することにある。

(発明の概要)

本発明は、本発明者等がかねてより無機顔料及び体質顔料について、その色材としての特性をさらに多機能化して高付加価値性を付与することについて種々検討を進めてきているが、その過程で抗菌性担持粉末への適用による素材複合化、応用分野の拡大について着目し、さらに検討を進めた結果、特定の無機顔料と体質顔料の粒子粉末は、

系顔料、(4)群じょう、紺じょう、コバルト青などの青色系顔料、酸化クロム、クロムグリーンなどの紺色系顔料、(5)炭カル、タルク、アルミナ白、シリカ白、硫酸バリウム、炭酸バリウムなどの体質顔料を挙げることができる。

前記基体構成粒子に担持される抗菌性を有する金属としては、種々のものを使用し得るが、好適例としては例えば金属銅、Cu-Zn、Cu-Sn、Cu-Zn-Pなど種々の銅合金、金属銀、金属亜鉛などを挙げることができ、それらは単独であっても二種以上が担持される場合であってもよい。前記金属成分の担持量は、基体構成粒子の重量基準に対して、担持金属として通常 0.001~35%、望ましくは 0.01~30%である。担持量が前記範囲より少なきにすぎると所望の抗菌効果がもたらされず、また前記範囲より多きにすぎるとコスト的に有利でないばかりか、抗菌性付与処理媒体への分散性や色調性などが損なわれ易かったりする。本発明において、基体構成粒子に抗菌性金属を担持処理するには、種々の方法によって行なうことができるが、

粒子表面における抗菌性金属成分の付着性がきわめて優れており、したがって抗菌性金属効果の持続性を増大せしめ得ることができ得るとともに、抗菌性金属担持処理物を使用した施用品の調色性を一層良好ならしめることができ得ることの知見を得、これにもとづいて本発明を完成したものである。すなわち、本発明はAl、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、Mg、Pb、Si、Sb またはZnの元素の少なくとも1種を主成分とする無機顔料または体質顔料の粒子表面に、抗菌性金属を担持してなることを特徴とする抗菌性顔料粉末である。

本発明において、抗菌性金属成分を担持する無機顔料または体質顔料（以下基体構成粒子という）としては、Al、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、Mg、Pb、Si、SbまたはZnの元素の少なくとも1種を主成分とする無機顔料または体質顔料を使用し得るが、例えば、(1)酸化亜鉛、アンチモン白、リトボンなどの白色系顔料、(2)マグネタイト（鉄黒）、クロム黒などの黒色系顔料、黄鉛、カドミ黄、黄色酸化鉄などの黄色系顔料、(3)酸化鉄（べんがら鉛丹などの赤色

例えば(1)前記金属成分を含む金属イオン水溶液に還元剤、さらに必要に応じ緩衝剤、錯化剤、pH調節剤など種々の補助剤を加えてめっき浴を構成し、このめっき浴中へ前記基体構成粒子粉末を浸漬し、所定時間攪拌処理して前記金属イオンを該粒子表面上に金属被膜として析出させるいわゆる無電解めっき法で担持させる方法、なお前記の場合に抗菌性金属の析出に先立って、基体構成粒子粉末を予め例えばパラジウム、錫などの水溶液に浸漬させることによって該基体構成粒子表面にそれらを付着せしめておくと、前記抗菌性金属成分の被膜析出が一層効率よく行ない易かったり、さらには密着性の良好な強固な被膜が形成され易かったりする、(2)基体構成粒子粉末と、抗菌性金属粉末とを乾式または湿式の圧密粉碎装置例えばボールミル、エッジランナーミルなどに装填して圧密混合し、該基体構成粒子表面上に抗菌性基体構成粒子を担持させる方法、(3)抗菌性金属成分を含有する種々の有機金属化合物、例えばアルキル金属化合物、有機金属錯化合物などを基体構成粒子上で熱

分解させることによって、該粒子表面に抗菌性金属を担持させる方法。なお、前記の担持処理を行なう場合に、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下なるべく酸化を防ぐようにして行なうのが望ましい。

前記のようにして担持処理された抗菌性顔料粉末は、それ自体公知の種々の方法を適用することによって、広範な利用分野、例えば塗料、プラスチック成形物、紙、繊維などへ添加して、種々の工業用、家庭用の電気機器、家具調度品、室内装飾材、食器等の包装資材、医療衛生用の資材や機器、環境衛生機器や施設などの抗菌性処理に優れた性能を有するとともに、導電性付与材としての特長をももたらし得ることが可能なものであって、甚だ工業的に有用なものである。

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに説明する。

(本発明の実施例)

実施例 1

硫酸第一鉄溶液（母液Fe濃度 100g/l）3 lを、

実施例 1において、基体構成粒子の水性スラリー 250ml中に、銀粉末粒子（福田金属箔粉工業 Agc-A0）を10g投入し、磁製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該基体構成粒子表面に金属銀を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 3

実施例 1において、基体構成粒子の水性スラリー 250ml中に、銅粉末（福田金属箔粉工業 CU-AT-200）を10g投入し、銅製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該基体構成粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 4

実施例 1において用いたマグネタイト粉末350gを、800℃で60分間電気炉で焼成し、赤褐色の粒状ヘマタイト（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）（基体構成粒子、平均粒径0.17 μm ）を得た。前記ヘマタイト250gを水に懸濁させて水性スラリー（251g/l）を調整した。前記スラリーの250mlを分取し、これに黄銅粉

79～80℃に昇温し、攪拌下に苛性ソーダ水溶液を滴下し、該母液pHを5.2にするとともに、空気を吹込んでゆき、同時に苛性ソーダ水溶液をさらに滴下して前記pHを維持し、90分間反応を継続し沈澱を生成させた。得られたスラリーを濾過、水洗、乾燥して、黒色粒状マグネタイトを得た（基体構成粒子、平均粒径0.05 μm ）。前記マグネタイト250gを水に懸濁させて、水性スラリー（244g/l）を調整した。前記スラリーの250mlを分取し、これに黄銅粉（福田金属箔粉工業 BRA-AT-200）を10g投入し、ヘンシェルミキサーにて十分混合の後、黄銅製ボールミル中（ミル内容積4l、6mm ϕ 黄銅製ボールを500ml充填、スラリー量250ml、回転数150rpm）にて240分間圧密混合処理した。ボールミル処理後、該スラリーを取出し稀釈、沈降分離を繰返し黄銅粉粒子とマグネタイト粒子とを分別した。分別後のスラリーを濾過、水洗、乾燥して、該基体構成粒子表面に黄銅合金を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 2

（福田金属箔粉工業 BRA-AT-200）を10g投入し、ヘンシェルミキサーにて十分混合の後、黄銅製ボールミル中（実施例 1の場合と同じ）にて240分間圧密処理した。しかる後、該スラリーを取出し、稀釈沈降分離を繰返し、黄銅粉粒子とヘマタイト粒子を分別した。分別後のスラリーを濾過、水洗、乾燥して基体構成粒子表面に黄銅合金を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 5

実施例 4において、水性スラリー250ml中に、銀粉末粒子（福田金属箔粉工業 Agc-A0）を10g投入し、磁製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該基体構成粒子表面に金属銀を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 6

実施例 4において、水性スラリー250ml中に、銅粉末粒子（福田金属箔粉工業 CU-AT-200）を10g投入し、銅製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該

基体構成粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 7

アルミナ粉末(住友化学製 AKP-20、 Al_2O_3 99.99%、平均粒径 $0.4\mu m$ 、比表面積 $7 m^2/g$ 、基体構成粒子) 10 g を、予め $65^\circ C$ に昇温したパラジウムゾル液($Pd-Cl_2$ 水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを加え、 $NaBH_4$ で還元処理したもの) 500 ml 中に投入し、20分間攪拌の後傾斜、水洗をおこない、アルミナ粒子表面にパラジウムを付着させた。このようにして前処理されたアルミナ粉末を、めっき溶液(硫酸銅 $0.11 mol/l$ 、ホルムアルデヒド $2.2 mol/l$ 、ロッシ塩 $0.5 mol/l$ 、 $NaOH$ $1.0 mol/l$ 、 Na_2CO_3 $0.25 mol/l$ 、EDTA $0.06 mol/l$)に投入し($40^\circ C$)、同液温で40分間攪拌を継続して該基体構成粒子表面に金属銅の被膜を析出させた。しかる後、アルミナ粒子を識別、水洗、乾燥して目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 8

実施例 7 において、アルミナ粉末に代えてシリ

を導入しながら非酸化性雰囲気下で30分間攪拌した。次いで $Cu(C_2H_3O_2)_2$ を $6.7 g$ 添加し、更に15分間攪拌を継続した。しかる後、このものを $190^\circ C$ まで昇温($4^\circ C/分$)し、この温度に60分間保持して $Cu(C_2H_3O_2)_2$ を加熱分解した。次いで懸濁液を濾過・洗浄(トルエンにて洗浄)してケーキを得た。このケーキを低温にてゆるやかに乾燥して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 12

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えて炭酸カルシウム粉末(日本石灰工業 100 CS-A型 $CaCO_3$ 99.9%、平均粒径 $0.5\mu m$ 以下) 20 g を使用することのほかは、同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 13

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えてタルク粉末(半井化学、試薬 SiO_2 52.2%、 MgO 31.5%、 Al_2O_3 1.9%) 20 g を使用することのほかは、

カ粉末(英興 100 製石英粉をボールミル粉碎し、平均粒径 $0.8\mu m$ としたもの) 10 g を用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 9

実施例 7 において、アルミナ粉末に代えてカオリン粉(三洋貿易、ジョージアカオリン Hydrite R、平均粒径 $0.8\mu m$) 10 g を用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 10

実施例 7 において、アルミナ粉末に代えて硫酸バリウム(半井化学、一級試薬、平均粒径 $0.7\mu m$) 10 g を用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 11

酸化亜鉛粉末(白水化学 1 号亜鉛華 ZnO 99.5%以上、平均粒径 $0.3 \sim 0.5\mu m$) 20 g を、エチレングルコール 400 ml に懸濁させた後、この懸濁液を攪拌機付四つ口フラスコ中に投入し、窒素ガス

同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 14

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えて酸化鉄(半井化学、試薬 $\alpha-Fe_2O_3$ 99.5%、平均粒径 $0.1\mu m$ 、黄色) 20 g を使用することのほかは、同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 15

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えて炭酸バリウム粉末(半井化学、試薬 $BaCO_3$ 99.5%以上) 20 g を使用することのほかは、同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

参考例

実施例 1 ~ 15 で得られた抗菌性顔料粉末各 10 g に対し、アクリル樹脂(大日本インキアクリディック)を容積率で 1 : 1 量、さらにトルエン 20 ml をレッドデビル社製ペイントシェーカー(内容積 200 ml、ガラスビーズ $1.0 mm \phi$ 充填)中に仕込み、

表

サンプル 記号	菌の 種類	接種直後 菌数	4 時間後	8 時間後
S ₁	B ₁	9100	0	0
	B ₂	9200	11	0
	B ₃	9500	0	0
S ₂	B ₁	6300	0	0
	B ₂	7400	9	0
	B ₃	8800	0	0
S ₄	B ₁	7100	0	0
	B ₂	5200	0	0
	B ₃	9000	0	0
S ₅	B ₁	6900	0	0
	B ₂	5000	5	0
	B ₃	9100	0	0
S ₇	B ₁	5400	0	0
	B ₂	8300	1	0
	B ₃	5500	0	0

混合分散させて塗液を調製した。この塗液をPETフィルム上にドクターブレード塗工した。指触乾燥後、さらに80℃にて10時間乾燥して塗工物(S₁, S₂, …, S₁₃, 塗膜厚み11~14μm、全厚み110~115μm、直径23mmφ)を得た。

前記のようにして作成されたS₁, S₂, S₄, S₅, S₇, S₉, S₁₁, S₁₂の塗工物試料、S₀: 無処理のPETフィルム、C: 銅板を試料片とし、この試料片を0.10%ペプトン添加滅菌生理食塩水100mlを保持したシャーレの中に各々2個(並置)投入し、所定量の菌を接種し、直後の菌数に対する培養温度(35℃)下での菌数を確認してゆき、各試料の抗菌性を評価した。その結果を次表に示した。なお試験に用いた菌は次の3種である。

B₁: E. Coli (大腸菌)

B₂: S. sap. aureus (ブドウ球菌)

B₃: T. Schoenleini (白癬菌)

S ₉	B ₁	6400	0	0
	B ₂	5600	10	0
	B ₃	8200	0	0
S ₁₁	B ₁	6800	0	0
	B ₂	9300	25	0
	B ₃	5200	0	0
S ₁₂	B ₁	5200	0	0
	B ₂	6300	6	0
	B ₃	5600	0	0
S ₀	B ₁	6700	12800	——
	B ₂	8400	11700	——
	B ₃	5200	6800	——
C	B ₁	7200	0	0
	B ₂	7400	0	0
	B ₃	8200	0	0

(投入個数: 2)

(発明の効果)

本発明によって得られる抗菌性顔料粉末は、基体構成粒子表面に抗菌性金属成分が強固に担持されたものであって、抗菌性効果の持続性効果の増大が期待し得るものであり、かつ無機顔料本来の高陰ベイ力や着色力、分散性などの色材特性、体質顔料本来の色材特性の補強性能を具備したものであり、広範な利用分野での抗菌性付与処理材としてまたカラーイング材として甚だ工業的利用価値の大きいものである。

特許出願人 石原産業株式会社

手続補正書

明細書

平成1年4月17日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第97542号
2. 発明の名称 抗菌性顔料粉末
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 (〒550) ニシクエビル
大阪市西区江戸堀一丁目3番22号名称 (035) イシハラサンギョウ
石原産業株式会社

取締役社長 秋沢 受



4. 拒絶理由通知の日付 自 発
5. 補正の対象

明細書全文

6. 補正の内容

別紙の通り



塗料やインキの性状の調節、塗膜特性や印刷特性の改善、充填成形物の補強など、前記無機顔料の利用分野の拡大とあいまって逐年その適用分野も拡大されつつある。

ところで、近年前記無機顔料や体質顔料を使用する色材を施用した種々の製品の使用分野において、菌や細菌等の微生物、その他有害生物による工業製品、構築物等での各種被害が増大しており、これらの防止を図るべく多くの提案がなされている。その一つとして、銅や銀などによるいわゆる微量金属作用としての抗菌性を利用して例えば種々の可溶性銅塩、銅錯化合物などを、樹脂粒子粉末やゼオライトのような固体粒子粉末に吸着させた抗菌性剤が試みられている。

しかしながら、前記のような抗菌性剤は抗菌性能の持続性が十分でなく、また微細粒子のものが得られ難かったり、あるいは前記抗菌性剤を適用する例えば塗布被覆剤、樹脂成形物、樹脂フィルム、紙加工用塗布剤など種々の媒体への分散性が十分でなかったり、さらには十分な抗菌効果を得

1. 発明の名称
抗菌性顔料粉末
2. 特許請求の範囲

Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Pb, Si, Sb または Zn の元素の少なくとも1種を主成分とする無機顔料または体質顔料の粒子表面に、抗菌性金属を担持してなることを特徴とする抗菌性顔料粉末。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術的分野〕

本発明は、抗菌性を有する顔料粉末に関する。

〔発明の技術的背景〕

顔料や体質顔料は、塗料や印刷インキなどによる種々の彩色や保護着色に、またプラスチック、ゴム、繊維などへの充填、着色などをはじめとして色材分野で多岐にわたって多量に使用されている。ことに無機顔料は、一般に有機顔料に比し、隠ぺい力が大きく、かつ日光や熱に対して耐久性が大きい長を有し、色材利用分野の拡大とともに益々需要が増大しつつある。また体質顔料は、

ようすると添加量を多くする必要があり、その結果それらを使用した塗布品や成形品などの色調を損ね、所望の調色が得られ難いなど、その改善が希求されている。ことに近時、抗菌処理を施した家電品や高級家具調度品のように、とりわけ美麗なカラーイングを必要とする場合にあっては、前記改善がとくに強く望まれている。

〔発明の目的〕

本発明は、前記問題点を解決し、優れた抗菌性を付与し得るとともに、かつ抗菌性処理施用品の調色性等を一層好ましいものとすることができ得る抗菌性付与処理物を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明は、本発明者等がかねてより無機顔料及び体質顔料について、その色材としての特性をさらに多機能化して高付加価値性を付与することについて種々検討を進めてきているが、その過程で抗菌性担持粉末への適用による素材複合化、応用分野の拡大について着目し、さらに検討を進めた結果、特定の無機顔料と体質顔料の粒子粉末は、

粒子表面における抗菌性金属成分の付着性がきわめて優れており、したがって抗菌性金属効果の持続性を増大せしめ得ることができ得るとともに、抗菌性金属担持処理物を使用した施用品の調色性を一層良好ならしめることができ得ることの知見を得、これにもとづいて本発明を完成したものである。すなわち、本発明はAl, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Pb, Si, Sb またはZnの元素の少なくとも1種を主成分とする無機顔料または体質顔料の粒子表面に、抗菌性金属を担持してなることを特徴とする抗菌性顔料粉末である。

本発明において、抗菌性金属成分を担持する無機顔料または体質顔料（以下基体構成粒子という）としては、Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Pb, Si, SbまたはZnの元素の少なくとも1種を主成分とする無機顔料または体質顔料を使用し得るが、例えば、(1)酸化亜鉛、アンチモン白、リトボンなどの白色系顔料、(2)マグネサイト（鉄黒）、クロム黒などの黒色系顔料、黄鉛、カドミ黄、黄色酸化鉄などの黄色系顔料、(3)酸化鉄（べんがら鉛丹などの赤色

例えば(1)前記金属成分を含む金属イオン水溶液に還元剤、さらに必要に応じ緩衝剤、錯化剤、pH調節剤など種々の補助剤を加えてめっき浴を構成し、このめっき浴中へ前記基体構成粒子粉末を浸漬し、所定時間脱離処理して前記金属イオンを該粒子表面上に金属被膜として析出させるいわゆる無電解めっき法で担持させる方法、なお前記の場合に抗菌性金属の析出に先立って、基体構成粒子粉末を予め例えばバラジウム、錫などの水溶液に浸漬させることによって該基体構成粒子表面にそれらを付着せしめておくと、前記抗菌性金属成分の被膜析出が一層効率よく行ない易かったり、さらには密着性の良好な強固な被膜が形成され易かったりする、(2)基体構成粒子粉末と、抗菌性金属粉末とを乾式または湿式の圧密粉砕装置例えばボールミル、エッジランナーミルなどに装填して圧密混合し、該基体構成粒子表面上に抗菌性基体構成粒子を担持させる方法、(3)抗菌性金属成分を含有する種々の有機金属化合物、例えばアルキル金属化合物、有機金属錯化合物などを基体構成粒子上で熱

系顔料、(4)群じょう、紺じょう、コバルト青などの青色系顔料、酸化クロム、クロムグリーンなどの紺色系顔料、(5)炭カル、タルク、アルミナ白、シリカ白、硫酸バリウム、炭酸バリウムなどの体質顔料を挙げることができる。

前記基体構成粒子に担持される抗菌性を有する金属としては、種々のものを使用し得るが、好適例としては例えば金属銅、Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Zn-Pなど種々の銅合金、金属銀、金属亜鉛などを挙げることができ、それらは単独であっても二種以上が担持される場合であってもよい。前記金属成分の担持量は、基体構成粒子の重量基準に対して、担持金属として通常0.001~35%、望ましくは0.01~30%である。担持量が前記範囲より少なきにすぎると所望の抗菌効果がもたらされず、また前記範囲より多きにすぎるとコスト的に有利でないばかりか、抗菌性付与処理媒体への分散性や色調性などが損なわれ易かったりする。本発明において、基体構成粒子に抗菌性金属を担持処理するには、種々の方法によって行なうことができるが、

分解させることによって、該粒子表面に抗菌性金属を担持させる方法。なお、前記の担持処理を行なう場合に、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下なるべく酸化を防ぐようにして行なうのが望ましい。

前記のようにして担持処理された抗菌性顔料粉末は、それ自体公知の種々の方法を適用することによって、広範な利用分野、例えば塗料、プラスチック成形物、紙、繊維などへ添加して、種々の工業用、家庭用の電気機器、家具調度品、室内装飾材、食器等の包装資材、医療衛生用の資材や機器、環境衛生機器や施設などの抗菌性処理に優れた性能を有するとともに、導電性付与材としての特長をももたらし得ることが可能なものであって、甚だ工業的に有用なものである。

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに説明する。

(本発明の実施例)

実施例1

硫酸第一鉄溶液（母液Fe濃度 100g/l）3 lを、

79~80℃に昇温し、攪拌下に苛性ソーダ水溶液を滴下し、該母液pHを5.2にするとともに、空気を吹込んでゆき、同時に苛性ソーダ水溶液をさらに滴下して前記pHを維持し、90分間反応を継続し沈澱を生成させた。得られたスラリーを濾過、水洗、乾燥して、黒色粒状マグネタイトを得た（基体構成粒子、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ ）。前記マグネタイト250gを水に懸濁させて、水性スラリー（244g/l）を調整した。前記スラリーの250mlを分取し、これに黄銅粉（福田金属箔粉工業 BRA-AT-200）を10g投入し、ヘンシェルミキサーにて十分混合の後、黄銅製ボールミル中（ミル内容積4l、6mmφ黄銅製ボールを500ml充填、スラリー量250ml、回転数150rpm）にて24時間圧密混合処理した。ボールミル処理後、該スラリーを取出し稀釈、沈降分離を繰返し黄銅粉粒子とマグネタイト粒子とを分別した。分別後のスラリーを濾過、水洗、乾燥して、該基体構成粒子表面に黄銅合金を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 2

（福田金属箔粉工業 BRA-AT-200）を10g投入し、ヘンシェルミキサーにて十分混合の後、黄銅製ボールミル中（実施例1の場合と同じ）にて240分間圧密処理した。しかる後、該スラリーを取出し、稀釈沈降分離を繰返し、黄銅粉粒子とヘマタイト粒子を分別した。分別後のスラリーを濾過、水洗、乾燥して基体構成粒子表面に黄銅合金を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 5

実施例4において、水性スラリー250ml中に、銀粉末粒子（福田金属箔粉工業 Agc-A0）を10g投入し、磁製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該基体構成粒子表面に金属銀を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 6

実施例4において、水性スラリー250ml中に、銅粉末粒子（福田金属箔粉工業 CU-AT-200）を10g投入し、銅製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該

実施例1において、基体構成粒子の水性スラリー250ml中に、銀粉末粒子（福田金属箔粉工業 Agc-A0）を10g投入し、磁製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該基体構成粒子表面に金属銀を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 3

実施例1において、基体構成粒子の水性スラリー250ml中に、銅粉末（福田金属箔粉工業 CU-AT-200）を10g投入し、銅製のボールミル及びボールを用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、該基体構成粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 4

実施例1において用いたマグネタイト粉末350gを、800℃で60分間電気炉で焼成し、赤褐色の粒状ヘマタイト（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）（基体構成粒子、平均粒径 $0.17\mu\text{m}$ ）を得た。前記ヘマタイト250gを水に懸濁させて水性スラリー（251g/l）を調整した。前記スラリーの250mlを分取し、これに黄銅粉

基体構成粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 7

アルミナ粉末（住友化学製 AKP-20、 Al_2O_3 99.99%、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、比表面積 $7\text{ m}^2/\text{g}$ 、基体構成粒子）10gを、予め65℃に昇温したパラジウムゾル液（ PdCl_2 水溶液にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを加え、 NaBH_4 で還元処理したもの）500ml中に投入し、20分間攪拌の後傾斜、水洗をおこない、アルミナ粒子表面にパラジウムを付着させた。このようにして前処理されたアルミナ粉末を、めっき浴液（硫酸銅 0.11mol/l 、ホルムアルデヒド 2.2mol/l 、ロッシ塩 0.5mol/l 、 NaOH 1.0mol/l 、 Na_2CO_3 0.25mol/l 、EDTA 0.06mol/l ）に投入し（40℃）、同液温で40分間攪拌を継続して該基体構成粒子表面に金属銅の被膜を析出させた。しかる後、アルミナ粒子を濾別、水洗、乾燥して目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 8

実施例7において、アルミナ粉末に代えてシリ

カ粉末（英興興製石英粉をボールミル粉碎し、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ としたもの） 10g を用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して、目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 9

実施例 7 において、アルミナ粉末に代えてカオリン粉（三洋貿易、ジョージアカオリン Hydrite R、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ ） 10g を用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 10

実施例 7 において、アルミナ粉末に代えて硫酸バリウム（半井化学、一級試薬、平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ） 10g を用いたことのほかは、同例の場合と同様に処理して目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 11

酸化亜鉛粉末（白水化学 1 号亜鉛華 ZnO 99.5% 以上、平均粒径 $0.3\sim 0.5\mu$ ） 20g を、エチレングルコール $400\text{m}\ell$ に懸濁させた後、この懸濁液を攪拌機付四つ口フラスコ中に投入し、窒素ガス

同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 14

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えて酸化鉄（半井化学、試薬 $\alpha\text{-FeOOH}$ 99.5%、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、黄色） 20g を使用することのほかは、同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 15

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えて炭酸バリウム粉末（半井化学、試薬 BaCO_3 99.5% 以上） 20g を使用することのほかは、同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

参考例

実施例 1～15 で得られた抗菌性顔料粉末各 10g に対し、アクリル樹脂（大日本インキアクリディック）を容積率で 1 : 1 量、さらにトルエン $20\text{m}\ell$ をレッドデビル社製ペイントシェーカー（内容積 $200\text{m}\ell$ 、ガラスビーズ $1.0\text{mm}\phi$ 充填）中に仕込み、

を導入しながら非酸化性雰囲気下で 30 分間攪拌した。次いで $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ を 6.7g 添加し、更に 15 分間攪拌を継続した。しかる後、このものを 190°C まで昇温（ $4^\circ\text{C}/\text{分}$ ）し、この温度に 60 分間保持して $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ を加熱分解した。次いで懸濁液を濾過・洗浄（トルエンにて洗浄）してケーキを得た。このケーキを低温にてゆるやかに乾燥して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 12

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えて炭酸カルシウム粉末（日本石灰工業 1 号 CS-A 型 CaCO_3 99.9%、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下） 20g を使用することのほかは、同例の場合と同様に処理して粒子表面に金属銅を担持した目的とする抗菌性顔料粉末を得た。

実施例 13

実施例 11 において、酸化亜鉛粉末に代えてタルク粉末（半井化学、試薬 SiO_2 52.2%、 MgO 31.5%、 Al_2O_3 1.9%） 20g を使用することのほかは、

混合分散させて塗液を調製した。この塗液を PET フィルム上にドクターブレード塗工した。指触乾燥後、さらに 80°C にて 10 分間乾燥して塗工物（ $\text{S}_1, \text{S}_2, \dots, \text{S}_{15}$ 、塗膜厚み $11\sim 14\mu\text{m}$ 、全厚み $110\sim 115\mu\text{m}$ 、直径 $23\text{mm}\phi$ ）を得た。

前記のようにして作成された $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_4, \text{S}_6, \text{S}_7, \text{S}_9, \text{S}_{11}, \text{S}_{12}$ の塗工物試料、 S_0 ：無処理の PET フィルム、 C ：銅板を試料片とし、この試料片を 0.10% ペプトン添加滅菌生理食塩水 $100\text{m}\ell$ を保持したシャーレの中に各々 2 個（並置）投入し、所定量の菌を接種し、直後の菌数に対する培養温度（ 35°C ）下での菌数を確認してゆき、各試料の抗菌性を評価した。その結果を次表に示した。なお試験に用いた菌は次の 3 種である。

B_1 ： *E. Coli*（大腸菌）

B_2 ： *S. sap. aureus*（ブドウ球菌）

表

サンプル 記号	菌の 種類	接種直後 菌数	4 時間後	8 時間後
S_1	B_1	9100	0	0
	B_2	9200	11	0

S ₃	B ₁	6300	0	0
	B ₂	7400	9	0
S ₄	B ₁	7100	0	0
	B ₂	5200	0	0
S ₅	B ₁	6900	0	0
	B ₂	5000	5	0
S ₇	B ₁	5400	0	0
	B ₂	8300	1	0
S ₉	B ₁	6400	0	0
	B ₂	5600	10	0
S ₁₁	B ₁	6800	0	0
	B ₂	9300	25	0
S ₁₂	B ₁	5200	0	0
	B ₂	6300	6	0
S ₀	B ₁	6700	12800	——
	B ₂	8400	11700	——
C	B ₁	7200	0	0
	B ₂	7400	0	0

(投入個数：2)

〔発明の効果〕

本発明によって得られる抗菌性顔料粉末は、基体構成粒子表面に抗菌性金属成分が強固に担持されたものであって、抗菌性効果の持続性効果の増大が期待し得るものであり、かつ無機顔料本来の高隠ぺい力や着色力、分散性などの色材特性、体質顔料本来の色材特性の補強性能を具備したものであり、広範な利用分野での抗菌性付与処理材としてまたカラーイング材として甚だ工業的利用価値の大きいものである。

特許出願人 石原産業株式会社

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**